

(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

(11) N° de publication :  
(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

**2 708 624**

(21) N° d'enregistrement national :

**93 09421**

(51) Int Cl<sup>6</sup> : C 23 C 16/50 , 16/32

(12)

## DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

**A1**

(22) Date de dépôt : 30.07.93.

(30) Priorité :

(71) Demandeur(s) : NEUVILLE Stéphane — FR.

(43) Date de la mise à disposition du public de la demande : 10.02.95 Bulletin 95/06.

(56) Liste des documents cités dans le rapport de recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du présent fascicule.*

(60) Références à d'autres documents nationaux apparentés :

(72) Inventeur(s) : Kawasaki Shinji, Satoh Masaya, Katsura Naoki, Saitoh Akira et Andoh Ikuo.

(73) Titulaire(s) :

(74) Mandataire : Cabinet Herburger.

(54) Procédé de dépôt d'un revêtement protecteur à base de pseudo carbone diamant amorphe ou de carbure de silicium modifié.

(57) Procédé de dépôt, sur au moins une pièce, d'un revêtement protecteur à base de pseudo carbone diamant amorphe ou de carbure de silicium modifié par la technique dite "CVD assisté plasma" par laquelle on introduit un gaz carboné contenant notamment un ou plusieurs hydrocarbures éventuellement silicié ainsi que, le cas échéant, des agents dopants tels que l'azote, le fluor ou le bore ou encore des métaux tels que le titane ou l'argent ou l'aluminium par pulvérisation cathodique simultanée ou sous une forme organo-métallique dans une chambre à vide renfermant un support métallique relié à un générateur puissant de courant continu ou alternatif travaillant dans le domaine des radiofréquences ou des micro-ondes et sur lequel se trouve la pièce à revêtir, et on entretient une décharge électrique à l'intérieur de la chambre de façon à élever la température de la pièce à une valeur de 200 à 250°C et dans des conditions de puissance et de pression permettant l'excitation physique et chimique du gaz et son ionisation de façon à provoquer le dépôt sur la pièce d'un revêtement protecteur à base de pseudo carbone diamant amorphe ou de carbure de silicium modifié, procédé caractérisé en ce que l'on superpose une pulsation au courant fourni par le générateur de sorte que le plasma ne soit activé que pendant une fraction cyclique du temps de traitement.

**FR 2 708 624 - A1**



" Procédé de dépôt d'un revêtement protecteur à base de pseudo carbone diamant amorphe ou de carbure de silicium modifié "

5 La présente invention concerne un procédé de dépôt sur au moins une pièce, d'un revêtement protecteur à base de pseudo carbone diamant amorphe ou de carbure de silicium ou de carbure de germanium modifié par la technique dite "CVD assisté plasma", dans le but d'obtenir un revêtement ayant à la fois une  
10 bonne adhérence et une très grande dureté.

Pour augmenter la résistance à l'usure par frottement ou à l'abrasion des pièces mécaniques, notamment celles appelées à subir de fortes contraintes, ou encore les protéger contre la  
15 corrosion, on a cherché, depuis plusieurs décennies, à proposer des revêtements de protection parmi lesquels on peut, à titre d'exemple, mentionner les couches de nitrure de titane ou celles obtenues par nitruration.

20 Malgré leur qualité intrinsèque, de telles couches ne se sont pas toujours montrées aptes à donner entière satisfaction, particulièrement dans le cas de pièces destinées à résister à des sollicitations très élevées, notamment pièces de moules, pièces d'usure mécanique, etc...

Pour résoudre ces problèmes, les chercheurs ont déjà proposé des revêtements de dureté variable (20 à 70 HV) dits de pseudo carbone diamant amorphe contenant essentiellement du carbone et de l'hydrogène en proportion variable et, le cas échéant, des agents dopants tels que le silicium, le germanium, l'azote, le fluor, le bore ou encore des métaux tels que le titane ou l'argent.

De tels revêtements, qui ont des stabilités thermiques variables de 400°C à 1 000°C peuvent être obtenus par la mise en oeuvre de différentes techniques dont celle qui est actuellement la plus couramment utilisée est connue sous la dénomination "CVD assisté plasma" CVD signifiant Chemical Vapour Deposition, c'est-à-dire condensation de vapeur par voie chimique.

Dans la technique CVD classique, on introduit un mélange de gaz dans une enceinte dans laquelle se trouvent les pièces à revêtir que l'on élève à une température de l'ordre de 800 à 1 500°C. A ces températures, les gaz introduits peuvent réagir chimiquement les uns avec les autres et conduire à la formation d'une couche mince solide qui se condense sur les pièces chaudes.

Cette technique ne peut être utilisée que pour des matériaux durs ou des céramiques susceptibles de résister à des températures de 800 à 1 500°C ; pour généraliser son utilisation, les spécialistes ont mis au point la technique dite "CVD assisté plasma" dans laquelle la température peut être abaissée dans une large mesure.

Une telle technique de revêtement est mise en oeuvre dans une chambre à vide associée à un système de pompes et renfermant un support métallique relié à un générateur puissant et sur lequel sont posées les pièces que l'on souhaite revêtir. Le générateur peut

délivrer un courant continu ou alternatif travaillant dans le domaine des radiofréquences (13,56 MHz) ou des micro-ondes (2,45 GHz) pour permettre d'apporter à l'intérieur de la chambre l'énergie nécessaire à l'entretien d'une décharge électrique de tension de l'ordre de 10 à 1 000 V, ce qui, par ailleurs, élève la température du support métallique et de la pièce à traiter à une valeur de 200 à 500°C.

Lors de la mise en oeuvre de cette technique, on amène préalablement la chambre à vide à une pression de l'ordre de  $10^{-4}$  à  $10^{-6}$  mbars et on introduit à des pressions de l'ordre de  $5 \cdot 10^{-3}$  à 1 mbar un gaz carboné contenant, notamment, un ou plusieurs hydrocarbures, éventuellement siliciés ainsi que, le cas échéant, des agents dopants tels que l'azote, le fluor ou le bore ou encore des métaux tels que le titane ou l'argent ou l'aluminium par pulvérisation simultanée ou sous forme organo-métallique. Des vannes doseuses permettent de régler les quantités respectives de gaz introduites dans la chambre.

Dans les conditions de pression et de puissance électrique régnant à l'intérieur de cette dernière, on peut ainsi exciter physiquement et chimiquement le gaz carboné et le ioniser de sorte que les atomes perdent partiellement leurs électrons en se transformant en particules positives : on est alors en présence d'un plasma qui se reconnaît à sa lueur spécifique. Cette transformation a pour corollaire un "craquage" du mélange gazeux en atomes élémentaires et en particulier en radicaux hydrocarbonés qui se déposent sur la pièce sous forme de carbone solide hydrogéné ; on peut ainsi obtenir un revêtement protecteur à base de pseudo carbone diamant amorphe ou de carbure de silicium modifié ou de carbure de germanium modifié.

De manière plus précise, il est connu que le plasma est constitué par un mélange de radicaux neutres non ionisés mais activés et de particules ioniques positives ayant perdu leurs électrons. Par suite de leur très grande réactivité chimique, les radicaux neutres viennent adhérer sur la surface du support et de la pièce avec un coefficient de "collage" voisin de 1, tandis que les particules ioniques viennent compacter le dépôt ainsi formé.

En effet, parallèlement aux transformations susmentionnées, le support métallique se charge lui-même négativement tout comme la pièce à revêtir et exerce, par suite, une force d'attraction sur les particules ioniques positives présentes dans le plasma ; celles-ci sont donc accélérées en direction de la pièce et le dépôt est soumis à un bombardement d'ions pendant sa croissance.

Or, ce bombardement est un facteur très important qui a plusieurs fonctions :

- dans une sphère qui a pour centre le point d'impact de chaque ion, les atomes présents dans le revêtement en formation sont soumis à des chocs importants et à des pressions très fortes qui les compriment avant d'être relaxés ; ceci produit une élévation de température très courte de l'ordre de plusieurs milliers de degrés C.
- l'énergie du choc ionique est telle que certaines particules, moins solidement liées, peuvent se détacher de la couche mince en formation (désorption).

La première des fonctions décrites ci-dessus produit localement, dans des volumes microscopiques, des conditions comparables par exemple à celles de la synthèse du diamant. La seconde fonction est comparable à la sélection naturelle dans la nature et seules les

liaisons chimiques les plus solides sont maintenues, les liaisons les plus faibles étant éliminées.

5 Le processus susmentionné permet d'obtenir le dépôt d'une couche mince d'un matériau particulièrement dur et dense, mais se trouve grevé par des problèmes liés à l'adhérence des revêtements dont la conséquence est que la technique "CVD assisté plasma" n'a pas connu, sur le plan industriel, le développement auquel on aurait pu s'attendre et est actuellement délaissée  
10 au profit des revêtements à base de nitrure de titane qui sont bien moins durs mais donnent d'excellents résultats sur les outils de coupe et d'estampage parce que l'on maîtrise la réalisation de l'adhérence.

15 Il est, en effet, connu que pour obtenir un revêtement suffisamment adhérent, il faut disposer, d'une part, d'une bonne affinité entre le substrat et le dépôt de façon à réunir les conditions de réalisation d'une liaison chimique (carbure ou siliciure) et, d'autre part, d'une interface  
20 rigoureusement propre et exempte de toute couche passivante.

Les obligations susmentionnées font qu'il est impossible d'envisager de déposer sur des pièces un revêtement protecteur par la technique dite "CVD  
25 assisté plasma" sans les avoir soumis auparavant à des traitements préalables de dégraissage, désoxydation, nitruration ... en surface particulièrement longs et onéreux, qui augmentent le coût du processus dans une mesure telle que celui-ci devient non compétitif sur le  
30 plan économique vis-à-vis des revêtements classiques du type TiN, TiCN ...

La présente invention a pour objet de remédier à cet inconvénient en proposant un procédé de dépôt sur au moins une pièce d'un revêtement protecteur  
35 à base de pseudo carbone diamant amorphe ou de carbure

de silicium modifié par la technique dite "CVD assisté plasma" permettant d'obtenir un revêtement suffisamment dur et adhérent, mais, parallèlement dans des conditions rentables du point de vue économique.

5 Ce procédé est caractérisé en ce que l'on superpose une pulsation au courant fourni par le générateur de sorte que le plasma ne soit activé que pendant une fraction cyclique du temps de traitement.

10 Cette pulsation est bien entendu obtenue suite à la mise en oeuvre d'un générateur de pulsations complémentaires.

15 Le temps de traitement se trouve donc ainsi divisé de façon cyclique en périodes pendant lesquelles on fait fonctionner le plasma et en périodes pendant lesquelles on ne le fait pas fonctionner.

20 L'utilisation de tels plasmas pulsés permet de manière surprenante d'agir de façon déterminante sur les caractéristiques des revêtements obtenus par la technique dite "CVD assisté plasma" en particulier sur leurs coûts, en permettant de travailler avec des puissances beaucoup plus importantes que celles classiquement mises en oeuvre, et ce, pour des puissances moyennes pratiquement identiques de 0,1 à 0,5 W/cm<sup>2</sup>.

25 Cette augmentation de la puissance a pour corollaire l'obtention d'un plasma plus intense, en particulier, beaucoup plus riche en radicaux neutres présentant une activité chimique importante qui adhèrent sur la surface de la pièce à traiter et  
30 augmentent la vitesse de dépôt.

L'activité globale devient ainsi beaucoup plus importante et rapide et le processus de dépôt se trouve accéléré dans une large mesure sans augmenter de manière significative la température du substrat. Ce  
35 gain de temps qui peut aller jusqu'à un facteur 1,3 à

2, se répercute bien entendu sur le coût du traitement qui peut ainsi devenir compétitif avec les revêtements traditionnels au nitrure de titane.

La composition des gaz de traitement  
5 introduits dans la chambre à vide peut varier dans une large mesure sans pour cela sortir de l'invention, et, à titre d'exemple non limitatif on peut mentionner des mélanges d'hydrocarbures de  $C_4$  à  $C_7$  avec du silane ou des dérivés siliciés, du germane ou des dérivés  
10 germaniés, (de 5 à 50 % en volume), avec de l'azote (de 0 à 50 % en volume), avec du  $N_2O$  et/ou des composés borés tels que  $B_2H_6(CH_3)_3B$  ou  $(C_2H_5)_3B$  (de 1 à 50 % en volume) ou encore avec du triméthyl aluminium  $Al(CH_3)_3$  (à une concentration de 1 à 50 %) ou avec des gaz rares  
15 He, Ar, Kr avec des proportions de 1 à 30 % en volume.

Conformément à l'invention, la pulsation est bien entendu mise en oeuvre non seulement au cours du processus de dépôt du revêtement proprement dit à l'aide de gaz de traitement à des pressions de l'ordre  
20 de  $5 \cdot 10^{-3}$  à 1 mbar, mais également au cours des processus préliminaires nécessaires de nettoyage, dégraissage, désoxydation, nitruration ... de la surface des pièces à traiter de manière à obtenir une diminution globale optimale de la durée du traitement.

A cet effet, et selon une autre caractéristique de l'invention, avant de déposer le revêtement protecteur, on nettoie la surface de la pièce pendant 5 mn à 1 h avec un mélange dégraissant, notamment un mélange oxygéné contenant, le cas échéant,  
30 de l'argon.

Selon une autre caractéristique de l'invention, avant de déposer le revêtement protecteur, on désoxyde et/ou nitrure la surface dégraissée de la pièce pendant 5 mn à 1 h avec un mélange gazeux



renfermant notamment de l'hydrogène, de l'azote, de l'argon.

Il est à noter que les traitements préliminaires entraînent un échauffement intense de la surface de la pièce ; il en résulte que, lors de l'étape de dépôt proprement dit, le flux de radicaux neutres arrive sur une surface plus chaude, ce qui entraîne une augmentation de la tendance à la désorption sous l'action du bombardement ionique. Cette tendance se trouve cependant partiellement compensée par l'augmentation de la densité du plasma, donc par le fait que l'on a une concentration en radicaux neutres qui est de beaucoup supérieure.

Il est, bien entendu, essentiel, conformément à l'invention, de régler, lors de chaque étape du traitement, les caractéristiques de la pulsation produite par le générateur de pulsation en fonction des caractéristiques recherchées (températures, densité du plasma ...).

A cet effet, et selon une autre caractéristique de l'invention, on active, de manière cyclique, le plasma pendant 10 à 80 % du temps de traitement.

Selon une autre caractéristique de l'invention, la fréquence de la pulsation est comprise entre 1 et 100 kHz.

Il est à noter que l'augmentation de l'intensité sans nuire à la stabilité du plasma obtenu conformément à l'invention permet d'augmenter la densité d'empilement des pièces dans la chambre à vide (c'est-à-dire leur espacement) de 20 à 50 %. Cette possibilité permet d'obtenir une diminution complémentaire appréciable du coût du traitement.

Les revêtements protecteurs en pseudo carbone diamant, conformes à l'invention, peuvent être utilisés

5 dans de nombreux domaines de l'industrie parmi lesquels on peut noter, à titre d'exemple, les outils de coupe, de découpe et de formage, les pièces de moteurs et de systèmes hydrauliques et mécaniques, les pièces d'usure dans les mécanismes, les prothèses médicales, la protection contre la corrosion, les plaques et tôles métalliques en acier ou en titane, etc...

R E V E N D I C A T I O N S

1°) Procédé de dépôt, sur au moins une pièce, d'un revêtement protecteur à base de pseudo carbone diamant amorphe ou de carbure de silicium modifié par la technique dite "CVD assisté plasma" par laquelle on introduit un gaz carboné contenant notamment un ou plusieurs hydrocarbures éventuellement siliciés ainsi que, le cas échéant, des agents dopants tels que l'azote, le fluor ou le bore ou encore des métaux tels que le titane ou l'argent ou l'aluminium par pulvérisation cathodique simultanée ou sous une forme organo-métallique dans une chambre à vide renfermant un support métallique relié à un générateur puissant de courant continu ou alternatif travaillant dans le domaine des radiofréquences ou des micro-ondes et sur lequel se trouve la pièce à revêtir, et on entretient une décharge électrique à l'intérieur de la chambre de façon à élever la température de la pièce à une valeur de 200 à 250°C et dans des conditions de puissance et de pression permettant l'excitation physique et chimique du gaz et son ionisation de façon à provoquer le dépôt sur la pièce d'un revêtement protecteur à base de pseudo carbone diamant amorphe ou de carbure de silicium modifié, procédé caractérisé en ce que l'on superpose une pulsation au courant fourni par le générateur de sorte que le plasma ne soit activé que pendant une fraction cyclique du temps de traitement.

2°) Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on active, de manière cyclique, le plasma pendant 10 à 80 % du temps de traitement.

3°) Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que la fréquence de la pulsation est comprise entre 1 et 100 kHz.

4°) Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que l'on amène préalablement la chambre à vide à une pression de l'ordre de  $10^{-4}$  à  $10^{-6}$  mbars et on introduit les gaz de traitement à des pressions de l'ordre de  $5 \cdot 10^{-3}$  à 1 mbar.

5°) Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que, avant de déposer le revêtement protecteur, on nettoie la surface de la pièce pendant 5 mn à 1 h avec un mélange dégraissant, notamment un mélange oxygéné contenant, le cas échéant, de l'argon et/ou un fluorocarbure.

6°) Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que, avant de déposer le revêtement protecteur, on désoxyde et/ou nitrure la surface dégraissée de la pièce pendant 5 mn à 1 h avec un mélange gazeux renfermant notamment de l'hydrogène, de l'azote, de l'argon.

INSTITUT NATIONAL  
de la  
PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

RAPPORT DE RECHERCHE  
PRELIMINAIRE  
établi sur la base des dernières revendications  
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement  
national

FA 487996  
FR 9309421

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
X	US-A-4 406 765 (HIGASHI ET AL.) *colonne 3, lignes 41-45; colonne 4, lignes 26-27; revendications 1-3,5*	1-4
A	US-A-4 935 661 (HEINECKE ET AL.) *colonne 2, lignes 10-41; colonne 10, lignes 8-31*	1-4
A	JOURNAL OF APPLIED PHYSICS. vol. 66, no. 10, 15 Novembre 1989, NEW YORK US pages 4996 - 5000 EBIHARA ET AL. 'Diamondlike carbon film deposition using a reactive pulsed electromagnetic inductive plasma process' * page 4996, alinéa 4; figure 1 *	1
A	PROCEEDINGS OF CIP 93, SOCIÉTÉ FRANÇAISE DU VIDE 6 Juin 1993, ANTIBES/FR pages 213 - 215 DESHAYES ET AL. 'Modification of stainless steel surfaces by plasma treatment prior to PACVD deposition of amorphous hydrogenated carbon films' *en entier*	5,6
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.5)
		C23C
Date d'achèvement de la recherche		Examinateur
14 Avril 1994		Patterson, A
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES		
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		
T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant		

1  
RPO FORM 1503 GLEZ (F04C13)

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**